



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **05074762 A**(43) Date of publication of application: **26.03.93**

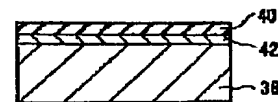
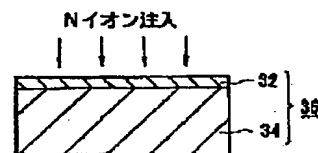
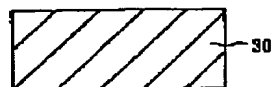
(51) Int. Cl.

**H01L 21/316****H01L 21/324**(21) Application number: **03235202**(71) Applicant: **OKI ELECTRIC IND CO LTD**(22) Date of filing: **17.09.91**(72) Inventor: **FUKUDA HISASHI****(54) FORMATION OF INSULATING FILM****(57) Abstract:**

**PURPOSE:** To obtain an insulating film excellent in dielectric breakdown strength by a method wherein the unpaired bonds or the uncombined bonds of silicon atoms are prevented from occurring in an Si substrate/insulating film interface of an insulating film.

**CONSTITUTION:** After an Si substrate 30 is cleaned, nitrogen ions and/or fluorine ions are implanted into the Si substrate 30. Thereafter, an Si substrate 36 where ions have been implanted is oxidized in an oxygen gas atmosphere as heated in a reaction oven up to a temperature of 800-950°C. By this oxidation, nitrogen and/or fluorine atoms are primarily diffused into the oxide film 40 to act on the unpaired bonds or the uncombined bonds of Si atoms near an interface between an oxide film and an Si substrate for the formation of a stable Si-N bond or an O-N bond.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&amp;Japio





(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-74762

(43)公開日 平成5年(1993)3月26日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/316	S	8518-4M		
21/324	Z	8617-4M		

審査請求 未請求 請求項の数3(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平3-235202

(22)出願日 平成3年(1991)9月17日

(71)出願人 000000295

沖電気工業株式会社

東京都港区虎ノ門1丁目7番12号

(72)発明者 福田 永

東京都港区虎ノ門1丁目7番12号 沖電気  
工業株式会社内

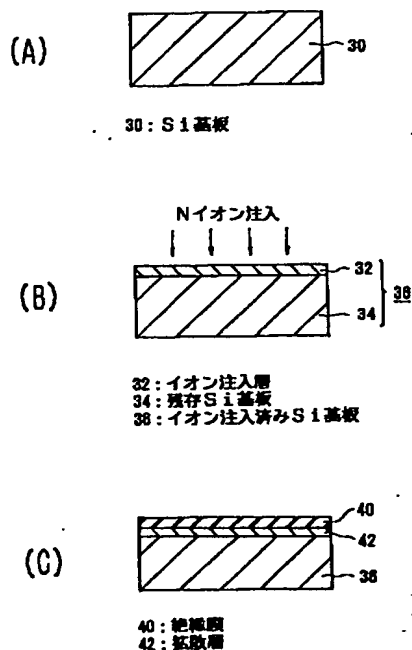
(74)代理人 弁理士 大垣 孝

(54)【発明の名称】 絶縁膜形成方法

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 Si基板/絶縁膜界面や絶縁膜中に、シリコン原子の不對結合手や未結合手の発生を抑制して、絶縁耐圧の優れた絶縁膜を形成する。

【構成】 Si基板30を清浄化した後、Si基板に窒素原子およびフッ素原子の双方またはいずれか一方をイオン注入する。その後、反応炉中で、イオン注入済みのSi基板36を、800℃～950℃程度に加熱しながら、酸素ガス雰囲気中で、酸化する。この酸化によって、窒素およびフッ素の双方またはいずれか一方の原子が主として酸化膜40中に拡散して、Siの酸化膜/Si基板との界面近傍の不對結合手や未結合手に作用して安定なSi-N結合やO-N結合等を形成する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 反応炉内でシリコンの下地に対し酸化性ガス雰囲気中で加熱処理を行って該下地に絶縁膜を形成するに当り、

シリコンの下地を清浄化する工程と、

清浄化済みの前記下地に窒素およびフッ素の双方またはいずれか一方の原子をイオン注入して、前記下地中の表面領域にイオン注入層を形成する工程と、

前記反応炉内で、前記イオン注入層の形成済みの下地の表面領域を、酸化性ガス雰囲気中で、加熱処理を行って、絶縁膜としてのシリコンの酸化膜を形成する工程とを含むことを特徴とする絶縁膜形成方法。

【請求項2】 請求項1に記載の絶縁膜形成方法において、前記シリコンの酸化膜を $\text{SiO}_2$ 膜としたことを特徴とする絶縁膜形成方法。

【請求項3】 請求項1に記載の絶縁膜形成方法において、前記酸化性ガス雰囲気中を少なくとも酸素( $\text{O}_2$ )を含むガスとすることを特徴とする絶縁膜形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

### 【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は絶縁膜形成方法、特に膜厚の極めて薄い絶縁膜を高品質に形成するための方法に関する。

### 【0002】

【従来の技術】 最先端技術により形成されるシリコン集積回路、特にMOS(Metal Oxide Semiconductor)集積回路では膜厚が極めて薄い酸化膜がゲート絶縁膜に用いられる。とりわけ $1.0\mu\text{m}$ 以下のゲート長を有するサブミクロンMOSデバイスでは膜厚が例えば100オングストローム(以下、オングストロームを $\text{\AA}$ の記号で示す場合がある)以下となる酸化膜が用いられ、このように膜厚を薄くすることによって利得の向上を図っている。

【0003】 酸化膜の形成は、例えば文献：「VLSI製造技術、徳山 巍、橋本 哲一編著、日経BP社、P. 83(1989)」に示されるように、従来、次のようにして行われる。

【0004】 この文献に開示されている方法では、先ず、電気炉によって $800^\circ\text{C}\sim 1200^\circ\text{C}$ に加熱した石英管内に、清浄化した基板を配置する。その後、酸化膜形成のための酸化性ガスを石英管内に導入する。酸化性ガスとしては例えば、乾燥した酸素ガス、或いは酸素および水素の混合ガス、或いは塩酸を霧状にして酸素ガスと混合したガスを用いる。酸化性ガスを導入した石英管内に、形成しようとする膜厚に見合った一定時間、一定温度で基板を放置して酸化膜を連続成長させることによって、均一な膜厚の酸化膜を基板表面に形成している。

### 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、以上に述べた酸化膜形成方法では、酸化膜を休みなく連続成長

させているので、例えば、 $100^\circ\text{A}$ 以下の薄い酸化膜を形成する場合、その膜厚を制御するのが困難であった。そのため、このような薄い酸化膜を形成する場合、その膜厚制御を行うためには、 $900^\circ\text{C}$ 以下に酸化温度を下げて酸化速度を下げる(以下、これを低温酸化法と称することもある)か、或いは窒素で酸素を希釈して酸化速度を下げて行う方法(以下、これを希釈酸化法と称することもある)をとっていた。

【0006】 しかしながら、低温酸化法ではシリコン酸化膜/シリコン(基板)界面が数十 $\text{\AA}$ のオーダーで、シリコンの突起や界面のうねりが発生し、そのため、絶縁耐圧の低下を招くという問題があった。一方、希釈酸化法の場合では、一般に $1000^\circ\text{C}$ 以上の高温で長時間熱処理を行うため、不純物の再分布が生じ、不純物の分布が設計通りにならない等の問題があった。それ故、上述のいずれの方法を行っても、薄い酸化膜の絶縁破壊耐性等の膜質自体の向上は望めなかった。

【0007】 また、これらの低温酸化法、希釈酸化法により得られる酸化膜は一般に緻密ではなく、シリコン/シリコン酸化膜界面や、酸化膜中に原子の不安定の結合状態、例えば、未結合手やシリコン原子の不對結合や、弱い結合を含む $\text{Si-Si}$ 結合、 $\text{Si-O}$ 結合、 $\text{O-O}$ 結合、或いは歪んだ $\text{Si-O-Si}$ 結合が多く存在する非結晶構造となっているため、そもそも界面準位(Dit)が高くなって、トラップ密度が増加する傾向があった。このように形成された酸化膜を、MOS型電界効果トランジスタのゲート酸化膜として使用する場合、上記の現象に起因して種々の問題が生じている。例えば、ゲート長 $1.0\mu\text{m}$ 以下の微細MOS型電界効果トランジスタにおいては、チャネル領域で発生したホットエレクトロンが酸化膜中に侵入した場合、電子はこのようなシリコン原子の不對結合や、歪んだ $\text{Si-O-Si}$ 結合等にトラップされ、新たな界面準位を発生させ、そのためMOS型トランジスタにおける閾値電圧の変動や、伝達コンダクタンスの低下を引き起こすという問題が生じる。

【0008】 また、このようにして形成された酸化膜を用いてMOS構造を構成し、このMOS構造の耐圧試験を行うと、酸化膜中のシリコン原子の不對結合や歪んだ $\text{Si-O-Si}$ 結合等のような結合が切れることにより、新たなトラップが当該酸化膜中に発生し、このトラップが絶縁破壊の原因となる。

【0009】 この発明は、上述した従来の問題点に鑑みなされたものであり、従って、この発明の目的は、絶縁膜形成中に生じる不安定な結合手等に起因する膜欠陥を低減して膜質の優れた薄い絶縁膜を形成できる、絶縁膜形成方法を提供することにある。

### 【0010】

【課題を解決するための手段】 この目的の達成を図るため、この発明によれば、反応炉内でシリコンの下地に対

し酸化性ガス雰囲気中で加熱処理を行って該下地に絶縁膜を形成するに当り、シリコンの下地を清浄化する工程と、清浄化済みの下地に窒素およびフッ素の双方またはいずれか一方の原子をイオン注入して、この下地中の表面領域にイオン注入層を形成する工程と、前述の反応炉内で、このイオン注入層の形成済みの下地の表面領域を、酸化性ガス雰囲気中で、加熱処理を行って、絶縁膜としてのシリコンの酸化膜を形成する工程とを含むことを特徴とする。

【0011】この発明の実施に当たり、好ましくは、シリコンの酸化膜を $\text{SiO}_2$ 膜とするのが良い。

【0012】また、この発明の好適実施例によれば、酸化性ガス雰囲気中を少なくとも酸素( $\text{O}_2$ )を含むガスとするのが良い。

【0013】尚、ここでシリコンの下地とは、シリコン基板はもとより、その他に、このシリコン基板にエピタキシャル層を形成したもの、その他、これらに限らず基板やエピタキシャル層に素子が作り込まれている中間体等、絶縁膜が形成されるべき広く下地を意味している。

【0014】

【作用】上述したこの発明の絶縁膜形成方法によれば、シリコンの下地を清浄化した後、下地に窒素およびフッ素の双方またはいずれか一方の元素をイオン注入して下地中にイオン注入層を形成し、続いて、反応炉中で酸化性ガスを用いて下地を加熱処理することによって、下地に上にシリコンの絶縁膜を形成する。

【0015】従って、酸化中に注入した原子のうち数原子%が酸化膜中、および、酸化膜/残存シリコン層界面に、とり込まれる。このため、これらとり込まれた原子が、この界面近傍のシリコン原子の不対結合や歪んだ $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合等のような未結合等に作用して、安定した $\text{Si}-\text{N}$ 結合や $\text{Si}-\text{F}$ 結合や、 $\text{O}-\text{N}$ 結合を形成する。その結果、未結合手や、弱い結合が低減されるので、酸化膜の絶縁破壊特性の向上が図れ、従って、高品質の膜が得られる。

【0016】

【実施例】以下、図面を参照し、この出願の発明の実施例につき説明する。

【0017】尚、図面は発明が理解出来る程度に、各構成成分の寸法、形状および配設位置を概略的に示しているにすぎない。また、以下の説明では、特定の材料および特定の数値的条件を挙げて説明するが、これら材料および条件は単なる好適例にすぎず、従ってこれらに何ら限定されるものではない。

【0018】先ず、この発明の方法の説明に入る前に、この発明を実施するための装置につき簡単に説明する。

【0019】図2は、この発明の実施に用いる、従来周知の構造の反応炉を概略的に示す図である。この反応炉の構成につき簡単に説明する。この反応炉は、主として、石英管12と、その一端側に封入したガス導入管1

4と、石英管12の他端の開放端に開閉自在に取りつけた扉16と、この開放端側に設けたガス排気管18とを具えている。そして、石英管12の中間の、外周壁に加熱ヒータ20を設けてある。

【0020】この石英管12内に石英ポート22を出し入れ自在に設けてあり、この石英ポート22には、被処理対象物24を搭載させてある。

【0021】以下、図1および図2を参照し、この装置を用いて成膜する例につき説明する。図1は、この発明の製造工程の一実施例を説明するための工程図であり、各図は、この工程の主要段階で得られた構造体を、下地の厚み方向の断面で示した図である。

【0022】この発明における実施例では、下地として例えばシリコン基板を用意し、前処理として従来行われている如く、化学薬品、純水等を用いて基板18の洗浄を行なう。この前処理によって自然酸化膜が除去された、清浄な基板表面を持ったシリコン( $\text{Si}$ )基板30を得る(図1の(A))。

【0023】次に、従来用いられている適当なイオン注入装置を用いて、この基板30に対しイオン注入を行なう。この場合、使用するイオンを、窒素( $\text{N}$ )およびフッ素( $\text{F}$ )の双方またはいずれか一方の原子とする。そして、例えば、イオン種を窒素原子とする場合、イオンの加速エネルギーを50eV程度とし、ドーズ量を $1 \times 10^{17}$ (10の17乗)/ $\text{cm}^2$ ( $\text{cm}$ の2乗)程度とした条件で、イオン注入を行なう。この注入により、基板30の表面から深さ約0.1 $\mu\text{m}$ のところまでの領域に、イオン注入層32を形成する。そして、この実施例では、この窒素原子の基板34への導入する濃度を、最少でも、 $1 \times 10^{19}$ (10の19乗)/ $\text{cm}^3$ ( $\text{cm}$ の3乗)とする。このようにして得られた構造体を図1の(B)に示す。なお、このイオン注入層32以外の、残存している $\text{Si}$ 領域を34で示し、ここではこれを残存 $\text{Si}$ 基板と称し、また、窒素イオンの導入済み $\text{Si}$ 基板を図中36で示す。

【0024】次に、窒素導入済み基板36を、被処理対象物24として石英ポート22に例えば垂直に立てかけて搭載する。次に、石英管の反応炉12の扉14を開き、このポート22を反応炉12中に搬送して、定位置に固定する。この状態を図2に示してある。そして、反応炉12を適当な真空度に真空排気しながら、この基板36に対し熱酸化処理を行なって、絶縁膜40としてのシリコンの酸化膜を形成する。このようにして得られた構造体を図1の(C)に示す。

【0025】この酸化処理に当たり、この実施例では、先ず、 $\text{Si}$ 基板36を導入する前に、ガス導入管16より反応炉12内へ窒素ガスを導入して $\text{Si}$ 基板36が不必要な酸化を受けないように配慮する。また、同様な酸化防止の観点から、および、 $\text{Si}$ 基板36の反りを防止するため、反応炉12の温度を、例えば、400℃～8

00℃程度の範囲内の適当な、低温に設定しておく。次に、Si基板36を搭載した石英ポート22を反応炉12の定位位置に挿入した後、扉14を閉じ、一定時間、例えば、10分間、ガス導入管16から窒素を流し続ける。この窒素により、石英管12中に流れ込んだ空気（特に、その中に含まれる水分）を置換する。この窒素ガスの供給停止後、反応炉12の温度を徐々に昇温させて800℃～950℃にするのが好適である。また、この昇温率は、基板36に、不所望な何らかの熱的变化をもたらさないような割合とするのが良い。好ましくは、この昇温率を、毎分当たり5℃前後とするのが良い。次に、ガス導入管16を経て、酸化性ガス供給源（図示せず。）からこの反応炉である石英管12中に酸化性ガス、例えば、酸素（ $O_2$ ）ガスを導入する。このガスの流入量は、反応炉12内の容積、形成しようとする酸化膜の膜厚および酸化速度に見合った、適当な量とすれば良い。この実施例では、酸素を導入して約5分間、この基板36のイオン注入層32の表面に、膜厚約100Åの酸化膜40が形成出来るような流入量とするのが良い。この場合、イオン注入層32の窒素原子は、主として、酸化膜40に熱拡散すると共に、残りの窒素原子が残存シリコン基板34中に、拡散層42として残存する。従って、この熱酸化処理によって、シリコン基板34上に、窒素が拡散しているSiO<sub>2</sub>膜として絶縁膜40が形成される（図1の（C））。次に、この酸化膜40の形成後、直ちに、酸素ガスから窒素ガスに切り換えてガス導入管16を経て窒素ガスを反応炉12中に導入し、かつ、加熱温度を毎分5℃～10℃程度の範囲内の割合で降温させて、炉内の温度を室温（約25℃）にし、酸化処理を停止する。

【0026】この発明は、上述した実施例のみに限られるものではなく、以下に説明するような種々の変更または変形を加えることができる。

【0027】上述した実施例では、注入したいオンを窒素原子としたが、窒素原子を用いる代わりに、フッ素原子を用いても良いし、また、両者を混合して用いても良い。この場合、フッ素原子の基板34への導入する濃度を、最少でも、 $1 \times 10^{20}$ （10の20乗）/cm<sup>3</sup>（cmの3乗）とする。両者を併用する場合には、その混合濃度を、最少でも、 $1 \times (10^{19} \sim 10^{20})$  /cm<sup>3</sup>とすれば良い。このような値にそれぞれの濃度を設定するのは、絶縁膜を形成する時、この絶縁膜に所要の原子を拡散させて不所望なシリコン原子の不対結合や歪んだ結合が発生するのを確実に抑制するためである。なお、フッ素をイオン注入すると、フッ素を含んだシリコンの酸化膜が形成出来、また、窒素とフッ素をイオン注入した場合には、窒素とフッ素を含んだシリコンの酸化

膜が形成出来る。

【0028】また、上述した実施例では酸化性ガスとして酸素（ $O_2$ ）ガスを用いたが、この酸素ガスの代わりに、少なくとも酸素を含んだガス、例えば一酸化二窒素（ $N_2O$ ）ガスのような酸素を含むガスを用いても同様に十分な酸化効果を上げることができる。

【0029】また、上述した実施例では、絶縁膜の形成前に還元ガス雰囲気中で加熱を行って下地である基板の清浄化をしているが、所要に応じて、この処理は省いても勿論良い。

【0030】

【発明の効果】上述した説明からも明らかなように、この発明の絶縁膜形成方法によれば、シリコンの下地に、予め、窒素およびまたはフッ素をイオン注入してから熱酸化処理を行なっている。このため、酸化中に、数原子%の窒素原子やフッ素原子が、絶縁膜中および絶縁膜／シリコン基板との界面に取り込まれるため、このような界面近傍でのシリコン原子の不対結合や、歪んだSi—O—Si結合等といった未結合等似作用して安定なSi—N結合やO—N結合を形成する。このため、絶縁膜中やおよび絶縁膜／シリコン基板の界面の未結合手や弱い結合が低減され、よって、絶縁耐圧が著しく向上し他、品質の優れた絶縁膜が得られる。

【0031】従って、この発明により形成した絶縁膜を用いて電子デバイス例えばMOS型電界効果トランジスタを作製すると、トランジスタのチャネル領域で発生したホットエレクトロンはトラップされにくくなり、そのため、従来のMOS型トランジスタで見られた閾値電圧の変動や伝達コンダクタンスの低下が起きにくくなり、これら電子デバイスの電気的特性と信頼性を従来よりも向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

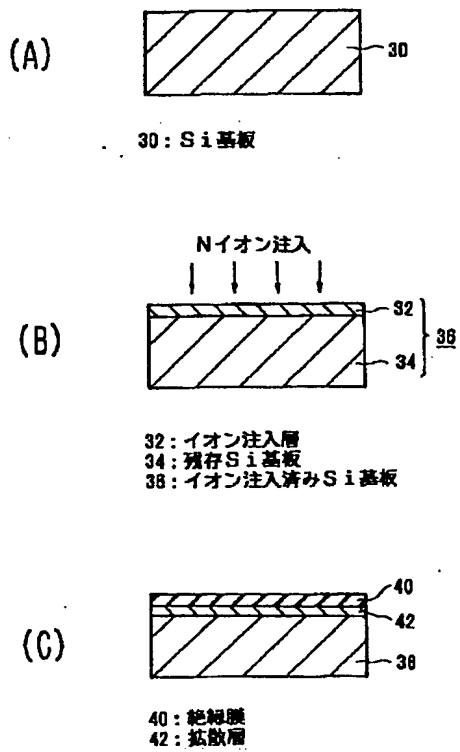
【図1】（A）～（C）は、この発明の絶縁膜形成方法の一実施例の説明に供する工程図である。

【図2】この発明の絶縁膜形成方法の一実施例を実施するための装置の要部を概略的に示す断面図である。

【符号の説明】

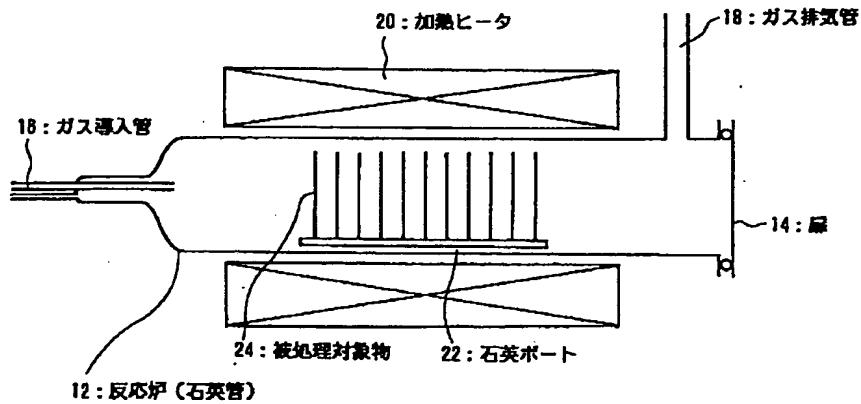
12：反応炉（石英管）、	14：扉
16：ガス導入管、	18：ガス排気管
20：加熱ヒータ、	22石英ポート
24：被処理対象物	
30：シリコンの下地（例えば、Si基板）	
32：イオン注入層、	34：残存Si基板
36：イオン注入済みSi基板、	40：絶縁膜
42：拡散層。	

【図 1】



実施例の工程図

【図 2】



反応炉の概略図

11